

DEUTSCHES
PATENTAMT

(21) Aktenzeichen: P 37 15 983.6
 (22) Anmeldetag: 13. 5. 87
 (43) Offenlegungstag: 19. 11. 87

Staphylinus

DE 37 15 983 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
14 05 86 FR 86 06912

71 Anmelder:
Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison,
Hauts-de-Seine, FR

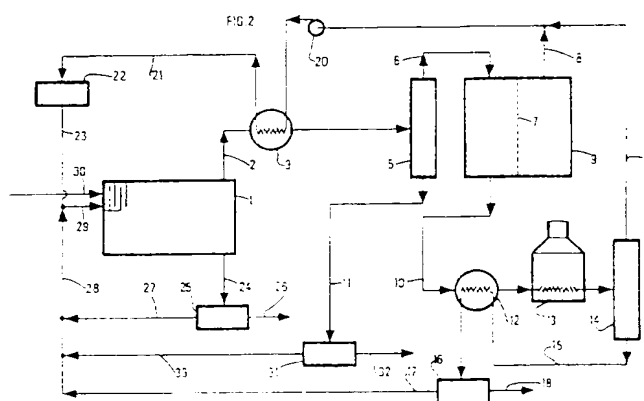
74 Vertreter:

Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat;
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W.,
Dipl.-Phys.; Lewald, D., Dipl.-Ing.; Otto, D., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

(72) Erfinder:
Hotier, Gérard, Rueil Malmaison, FR

⑤4 Verfahren zur Desasphaltierung eines asphalthaltigen Kohlenwasserstofföls

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der schweren Kohlenwasserstoffe, insbesondere solcher des Erdöls. Eine Kohlenwasserstoffcharge (30), die mit einem Desasphaltierungs-Lösungsmittel (29) versetzt ist, wird einer Läuterungsbehandlung (1) unterworfen. Das Lösungsmittelhaltige desasphaltierte Öl (2) wird einer Reihe von Verfahrensschritten unterworfen, die dazu bestimmt sind, das Öl vom Lösungsmittel mehr und mehr zu trennen: Überkritische Trennung »flüssig-flüssig« (5), Tangentialfiltration (9) und Abtrennung des restlichen Lösungsmittels (14 und 16). Das Verfahren zeichnet sich insbesondere durch Wirtschaftlichkeit in Bezug auf Energieverbrauch aus.



DE 37 15 983 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Desasphaltierung, bei dem ein asphalthaltiges Kohlenwasserstofföl einer Behandlung mit einem Desasphaltierungs-Lösungsmittel unterworfen wird zur Erzeugung von zwei Phasen, diese beiden Phasen getrennt werden zur separaten Gewinnung einer leichten öligen Phase (Rohextrakt) und einer schweren Asphaltphase (Rohraffinat) und das Lösungsmittel aus jeder dieser Phasen abgetrennt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zur Abtrennung des Lösungsmittels aus der leichten öligen Phase in mindestens drei Verfahrensstufen arbeitet, wobei man

- a) in einer ersten Verfahrensstufe die leichte ölige Phase auf überkritische Bedingungen in bezug auf Lösungsmittel in solcher Weise bringt, daß eine Auftrennung in zwei Phasen, nämlich eine leichte, mit Lösungsmittel angereicherte Phase und eine schwere, mit Öl angereicherte Phase, hervorgerufen wird und diese beiden Phasen trennt, wobei die Verfahrensbedingungen mäßig überkritische Bedingungen sind, so daß die leichte, mit Lösungsmittel angereicherte Phase eine flüssige Phase (oder überkritisch dichte Phase mit einer Dichte, die über der kritischen Dichte des reinen Lösungsmittels liegt) darstellt;
- b) in einer zweiten Verfahrensstufe die leichte, mit Lösungsmittel angereicherte und in Verfahrensstufe (a) abgetrennte Phase einer gesteuerten tangentiellen Filtration unterwirft durch Zirkulation an der Oberseite einer porösen anorganischen Membran, wobei die Verfahrensbedingungen an der Unterseite der Membran einen niedrigeren Druck als denjenigen an der Oberseite umfassen, die Drücke jedoch trotzdem ausreichend sind, um zu erreichen, daß das Permeat aus einem Dampf (oder einer überkritischen leichten Phase mit einer Dichte, die geringer als oder gleich groß wie die kritische Dichte des reinen Lösungsmittels ist) besteht, und auf diese Weise getrennt voneinander an der Unterseite der Membran die überkritische leichte, an Lösungsmittel reiche Phase und an der Oberseite die Retentat genannte restliche Phase, die die Membran nicht durchdrungen hat und an Lösungsmittel verarmtes desasphaltiertes Öl umfaßt, gewinnt, und
- c) in einer dritten Verfahrensstufe die schwere, an Öl angereicherte und in Verfahrensstufe (a) abgetrennte Phase fraktioniert, um getrennt voneinander eine Lösungsmittelphase und eine harzhaltige Kohlenwasserstoffphase zu gewinnen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Verfahrensstufe (c) durch überkritische Fraktionierung erfolgt, welche ein Erhitzen der schweren, mit Öl angereicherten und aus der Verfahrensstufe (a) stammenden Phase in solcher Weise, daß diese in zwei Phasen aufgetrennt wird, eine Trennung dieser Phasen und die Entfernung des in der schwereren Phase enthaltenden restlichen Lösungsmittels durch Verdampfen umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die überkritische Fraktionierung unter überkritischen Bedingungen erfolgt, die härter als diejenigen der Verfahrensstufe (a) sind und so gewählt werden, daß die erhaltene, an Lösungsmittel reiche Phase "gasförmig" oder von einer Dichte, die unter der kritischen Dichte des reinen Lösungsmittels liegt, ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das desasphaltierte Öl und restliches Lösungsmittel enthaltende Retentat einer Lösungsmittel/desasphaltiertes Öl-Fraktionierung in solcher Weise unterworfen wird, daß eine schwere, desasphaltierte und entharzte Ölphase, die an Lösungsmittel verarmt ist, und eine leichte Lösungsmittelphase anfällt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Lösungsmittel/desasphaltiertes, entharztes Öl-Fraktionierung unter überkritischen Bedingungen erfolgt, die härter als diejenigen der Verfahrensstufe (a) sind und so gewählt werden, daß die erhaltene leichte Lösungsmittelphase "gasförmig" oder überkritisch mit einer Dichte, die unter der kritischen Dichte des reinen Lösungsmittels liegt, anfällt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Retentat mit der leichten öligen Phase (dem Rohextrakt) vermischt und im Gemisch mit dieser den überkritischen Bedingungen der Verfahrensstufe (a) unterworfen wird, wobei die in Verfahrensstufe (c) erhaltene Kohlenwasserstoffphase sodann eine Kohlenwasserstoffphase darstellt, die gleichzeitig desasphaltiertes Öl und Harze umfaßt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die mäßig überkritischen Bedingungen der Verfahrensstufe (a) eine solche Temperatur T_1 und einen solchen Druck P_1 aufweisen, daß $T_b > T_1 > T_s$ und $P_1 > P_b$ ist, wobei T_s die Minimaltemperatur der Flüssig/Flüssig-Trennung und T_b und P_b die Blasentemperatur bzw. den Blasendruck der leichten öligen Phase (des Rohextraktes) welcher der Verfahrensstufe (a) unterworfen wird, bedeuten.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem die Zirkulation längs der porösen anorganischen Membran in Verfahrensstufe (b) mit einer Tangentialgeschwindigkeit von 0,3 bis 30 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die anorganische Membran Poren mit einem Radius von 1 bis 10 nm aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die anorganische Membran Poren mit einem Radius von bis 4 nm aufweist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Desasphaltieren, bei dem eine Trennung von desasphaltiertem Öl und Desasphaltierungs-Lösungsmittel erfolgt, die auf einem neuen Prinzip beruht, das die zur Trennung erforderliche Energie auf ein Mindestmaß zu beschränken gestattet.

Bereits seit langem ist die Desasphaltierung-Verfahrensweise eines Asphaltene enthaltenden Öls bekannt, die darin besteht, das Öl mit einem Desasphaltierungs-Lösungsmittel zu behandeln. Es bilden sich zwei Phasen, die

getrennt werden: eine leichte Extraktphase, welche den größten Teil des Lösungsmittels und das desasphaltrierte Öl enthält, und eine schwere Raffinatphase, welche im wesentlichen die Asphalte und ein wenig Lösungsmittel umfaßt. Jede der erhaltenen Phasen wird sodann einer Operation zur Lösungsmittelf Entfernung unterworfen. Auf diese Weise werden getrennt voneinander das desasphaltrierte Öl (D. A. O.) und eine Asphaltphase erhalten.

Die US-PS 29 40 920 beschreibt die Trennung der leichten Extraktphase (des Gemisches aus desasphaltrierte Öl und Desasphaltierungs-Lösungsmittel) in eine Rohraffinatphase, welche eine als "Harze" bezeichnete schwere Fraktion und ein wenig an Desasphaltierungs-Lösungsmittel aufweist, und eine Rohextraktphase, welche eine entharzte und desasphaltrierte schwere Ölfraktion und den größten Teil des Desasphaltierungs-Lösungsmittels umfaßt, unter Bedingungen, die nahe dem kritischen Punkt des Lösungsmittels liegen. Mit kritischem Punkt des Lösungsmittels wird auf ein Parameterpaar kritische Druck — kritische Temperatur bezug genommen. Die kritische Temperatur eines reinen Körpers ist die maximale Temperatur, bei welcher dieser Körper durch isotherme Kompression verflüssigt werden kann, und die kritische Temperatur eines Gemisches ist die maximale Temperatur, bei welcher die Gesamtheit dieses Gemisches durch isotherme Kompression verflüssigt werden kann. Der kritische Druck eines reinen Körpers ist der maximale Druck, bei welchem ein Sieden oder eine Kondensation durch isobare Änderung der Temperatur zu beobachten ist und der kritische Druck eines Gemisches ist der maximale Druck, bei welchem die Gesamtheit des Gemisches durch isobare Erniedrigung der Temperatur verflüssigt werden kann. Unter Bedingungen nahe dem kritischen Punkt wird in der Regel eine Temperatur wie z. B. $T = 0,95$ bis $1,05 T_c$ (auf einer absoluten Temperaturskala) und ein Druck P wie z. B. $P = 1,05$ bis $1,5 P_c$ (auf einer absoluten Druckskala) verstanden.

In Beispiel IV, Spalten 25 und 26, Zeilen 30 bis 45, beschreibt die angegebene Patentschrift die Trennung einer Harzfraktion einerseits und eines Gemisches aus desasphaltrierte entharzten Öl und Pentan andererseits bei einer Temperatur von $0,96$ bis $1,04 T_c$ und bei einem Druck von $0,86$ bis $1,48 P_c$, wobei der kritische Druck und die kritische Temperatur des Pentans 196°C bzw. $33,3$ bar betragen.

Die nachfolgende Trennung der Rohextrakte und Rohraffinate dieser Entharzungsstufe von dem Lösungsmittel, mit welchem sie noch vermischt sind, erfolgt unter rein überkritischen Bedingungen: so wird gemäß US-PS 29 40 929 das desasphaltrierte entharzte Öl vom Pentan bei 215°C und 38 bar (vergleiche Spalte 18, Zeile 20) getrennt und gemäß der US-PS 43 05 814 erfolgt die Trennung des Gemisches Harz/Pentan bei 240°C und 46 bar.

Die US-PS 45 02 944 beschreibt sogar eine dreiphasige Trennung unter leicht unterkritischen Bedingungen: $T = 0,95 T_c$, $P = 1,5 P_c$ und die nachfolgenden Trennungen Produkte/Lösungsmittel erfolgen ebenfalls wieder rein im überkritischen Bereich.

In der FR-Patentanmeldung 85/15 552 geht es der Anmelderin darum, auch die Energierückgewinnung bei der Trennung DAO/Lösungsmittel zu verbessern durch Bewirkung von mindestens zwei überkritischen Trennoperationen mit abgestufter Temperatur und Wärmerückgewinnung durch Austausch mit den verschiedensten Fließmitteln sowie gegebenenfalls Bewirkung von entweder einer erneuten Dampfkompensation oder von drei überkritischen Trennungen mit Recyclisierung im speziellen Falle der Umkehrkondensation, wobei für alle Maßnahmen die Bereiche der anzuwendenden Betriebsbedingungen sehr genau spezifiziert sind; so muß z. B. im Falle, wo es sich beim Lösungsmittel um Pentan handelt, die Temperatur zwischen 224 und 268°C und der Druck zwischen 38 und 68 bar liegen.

Ein weiteres Prinzip der wirtschaftlichen Trennung eines Lösungsmittels und eines gelösten Stoffes ist ebenfalls bekannt; es besteht in der Durchführung dieser Trennung durch Tangentialfiltration auf einer Membran.

In einem Vortrag, der auf der National Meeting of American Institute of Chemical Engineers in Seattle, 25—28 Aug. 1985 gehalten wurde, haben Kulkarni, Funk und Li die Trennung von desasphaltrierte Öl und Pentan mit einer organischen Membran bei Temperaturen zwischen 25 und 50°C und bei Drücken in der Größenordnung von 7 bis 20 bar zur Kenntnis gebracht.

Ein Resultat, das als typisch für diese Versuchsserie anzusehen ist, besteht darin, daß aus einem Gemisch mit einem Lösungsmittel-Massenanteil von 4 (20 Gew.-% DAO, 80 Gew.-% Pentan) 300 bis 800 l pro m^2 Membran und pro Tag eines Gemisches mit einem Massenanteil von 16 (6 Gew.-% DAO, 94 Gew.-% Pentan) herstellbar sind; das Verhältnis Permeatausbeute zu Chargeneinsatz liegt in der Größenordnung von $0,1$. Zwei Hauptnachteile sind dieser Technik anzukreiden:

1. Der Anteil an recycliertem Öl im Verhältnis zum Produktöl ist alles andere als vernachlässigbar: 15% . Man muß die Menge an Desasphaltierungs-Lösungsmittel und das Ausmaß des Reaktors ausreichend erhöhen, um die zum Betrieb der Desasphaltierung erforderlichen Parameter aufrechterhalten zu können;
2. Die von der organischen Membran ausgehaltene Temperatur geht nur bis zu 75°C und außerdem nimmt die Selektivität von 25°C bis 50°C stark ab: wenn die Desasphaltierung zwischen 170 und 200°C erfolgt, muß eine Reihe von Austauschern der Filtrationseinheit zugefügt werden, um dem regenerierten Lösungsmittel, das auch noch recycliert werden muß, nicht die Wärme zuführen zu müssen, die erforderlich ist, um es wieder auf Desasphaltierungsbedingungen zu bringen.

Bezüglich der Ultrafiltrationsverfahren, bei denen mineralische Membranen zum Einsatz gelangen mit dem Ziele, Kohlenwasserstoffprodukte in flüssigem Zustand zu trennen unter Anwendung einer Temperatur von über 80°C , kann auf die FR-PS 24 82 975 verwiesen werden. Gemäß dieser PS gelangen mineralische Ultrafiltrationssperren zur Anwendung, die mit einer gegenüber mindestens einem Metalloxid empfindlichen Schicht versehen sind, die einen Permeametrie-Radius zwischen 5 und 25 nm aufweist; das Verfahren ist zur Regenerierung von gebrauchten Ölen durch Entfernung der darin enthaltenen Verunreinigungen, welche durch die angewandten Sperreinreichungen zurückgehalten werden bestimmt und kann auch zur Verminderung des

Gehalts an Asphaltenen von Kohlenwasserstoffchargen eingesetzt werden. Bei der letztgenannten Anwendung erweist sich das Verfahren als unbefriedigend, da der Grad der Entfernung von Asphaltenen gering ist, wie das Beispiel dieser FR-PS zeigt.

Erfindungsgemäß wird ein Desasphaltierungsverfahren angegeben, bei dem eine auf einem neuen Prinzip beruhende Trennung desasphaltiertes Öl/Desasphaltierungs-Lösungsmittel erfolgt, wodurch die für diese Trennung erforderliche Energie minimal gehalten werden kann.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren bei dem ein asphalthaltiges Kohlenwasserstofföl einer Behandlung mit einem Desasphaltierungs-Lösungsmittel unterworfen wird zur Erzeugung von zwei Phasen, diese beiden Phasen getrennt werden zur separaten Gewinnung einer leichten öligen Phase (Rohextrakt) und einer schweren Asphaltphase (Rohraffinat) und das Lösungsmittel aus jeder dieser Phasen abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Abtrennung des Lösungsmittels aus der leichten öligen Phase in mindestens drei Verfahrensstufen arbeitet, wobei man

a) in einer ersten Verfahrensstufe die leichte ölige Phase auf überkritische Bedingungen in bezug auf Lösungsmittel in solcher Weise bringt, daß eine Auftrennung in zwei Phasen, nämlich eine leichte, mit Lösungsmittel angereicherte Phase und eine schwere, mit Öl angereicherte Phase, hervorgerufen wird und diese beiden Phasen trennt, wobei die Verfahrensbedingungen mäßig überkritische Bedingungen sind, so daß die leichte, mit Lösungsmittel angereicherte Phase eine flüssige Phase (oder überkritisch dichte Phase mit einer Dichte, die über der kritischen Dichte des reinen Lösungsmittels liegt) darstellt;

b) in einer zweiten Verfahrensstufe die leichte, mit Lösungsmittel angereicherte und in Verfahrensstufe (a) abgetrennte Phase einer gesteuerten tangentiellen Filtration unterwirft durch Zirkulation an der Oberseite einer porösen anorganischen Membran, wobei die Verfahrensbedingungen an der Unterseite der Membran einen niedrigeren Druck als denjenigen an der Oberseite umfassen, die Drücke jedoch trotzdem ausreichend sind, um zu erreichen, daß das Permeat aus einem Dampf (oder einer überkritisch leichten Phase mit einer Dichte, die geringer als oder gleich groß wie die kritische Dichte des reinen Lösungsmittels ist) besteht, und auf diese Weise getrennt voneinander an der Unterseite der Membran die überkritisch leichte, an Lösungsmittel reiche Phase und an der Oberseite die Retentat genannte restliche Phase, die die Membran nicht durchdrungen hat und an Lösungsmittel verarmtes desasphaltiertes Öl umfaßt, gewinnt, und

c) in einer dritten Verfahrensstufe die schwere, an Öl angereicherte und in Verfahrensstufe (a) abgetrennte Phase fraktioniert, um getrennt voneinander eine Lösungsmittelphase und eine harzhaltige Kohlenwasserstoffphase zu gewinnen.

Erfindungswesentlich ist es somit, eine Vortrennung unter "Flüssig-Flüssig"-Bedingungen des Gemisches aus desasphaltiertem Öl und Lösungsmittel durchzuführen und danach die mit Lösungsmittel angereicherte Phase längs einer porösen anorganischen Membran praktisch unter diesen gleichen Bedingungen in solcher Weise zu führen, daß ein praktisch aus Lösungsmittel bestehendes Permeat und ein Retentat, das entweder vom restlichen Lösungsmittel befreit wird und ein desasphaltiertes und entharztes Öl darstellt, oder in die Vortrennungsstufe recycliciert wird, erhalten werden. Die schwere Phase der Vortrennung wird schließlich vom Lösungsmittel befreit und stellt eine ölige Phase dar: entweder ein Öl, das einfach desasphaltiert ist (wenn eine Recyclisierung des Retentats erfolgte) oder ein Harz.

Auf diese Weise kann Energie gespart werden im Vergleich zur üblichen bekannten überkritischen Trennung, da die maximale Temperatur, auf welche das Lösungsmittel gebracht wird, vorzugsweise um 15 bis 50°C niedriger liegt als diejenige bei der üblichen überkritischen Trennung. Außerdem ermöglichen es die für die Verfahrensstufe (b) angewandten Druckbedingungen eine höhere Selektivität als bei einer Trennung mit einer üblichen Membran zu erzielen; diese Bedingungen entsprechen einem System von "überkritischer Pervaporation".

Die Viskosität des Permeats ist kaum höher als diejenige eines Gases und die Viskosität des zu filtrierenden Gemisches ist erniedrigt durch eine Erhöhung der Temperatur und eine Verminderung der Konzentration an desasphaltiertem Öl.

Bei gleichem Porendurchmesser ist die Selektivität stark verbessert im Vergleich zu einer üblichen bekannten Trennung mit einer Membran, bei der auf jeder Seite der Membran in flüssiger Phase gearbeitet wird. Da schließlich diese Pervaporation im überkritischen Gebiet erfolgt, ist die zur Verdampfung des Permeats erforderliche Energie sehr viel niedriger als diejenige, die im unterkritischen Gebiet angewandt werden muß. Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Trennung durch eine Membran unter überkritischen Bedingungen, wie sie erfindungsgemäß erfolgt, eine Selektivität ergibt, die praktisch gleich derjenigen einer üblichen überkritischen Trennung ist, doch sind aufgrund der Tatsache, daß bei einer niedrigeren Temperatur gearbeitet werden kann, der Energiebedarf und die Wärmeaustauschoberfläche geringer.

Das Desasphaltierungs-Lösungsmittel umfaßt mindestens einen Kohlenwasserstoff mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und gehört z. B. zur Verbindungsgruppe nC_3 , nC_4 , nC_5 , nC_6 , iC_5 , neo C_5 , isos C_6 , Propylene, Butene, Pentene, Hexene, oder zur Verbindungsgruppe von kommerziellem Propan, Butan, Pentan, Hexan, Schnitt C_3 , Schnitt C_4 , Schnitt C_5 , Schnitt C_6 , Schnitt Propylen, Schnitt Buten, die aus einem Gemisch der oben angegebenen reinen Produkte bestehen.

Das desasphaltierte Öl stammt entweder aus der Desasphaltierung oder der Desasphaltierung und anschließender Entharzung von schweren Erdölprodukten wie dem atmosphärischen Rückstand, dem Vakuumrückstand, gekappten schweren Rohmaterialien, den Rückständen der katalytischen Crackung, Steinkohle oder Erdölteeren und dergleichen, mit Hilfe eines der angegebenen Lösungsmittel.

Das bei der Desasphaltierungs- oder Entharzungsoperation "Lösungsmittelgehalt" genannte Volumenverhältnis Lösungsmittel/Öl beträgt meistens 3/1 bis 10/1.

Für vorliegende Erfindung ist bezeichnend, daß sie sich ganz exklusiv anbietet, weil:

- 1.) Die Stufe der überkritischen Vortrennung zweiphasig "flüssig-flüssig" ist, wobei die beiden getrennten Phasen entweder als eine schwere Flüssigkeit und eine leichte Flüssigkeit oder als eine schwere Flüssigkeit und eine überkritisch dichte Phase (mit einer Dichte, die oberhalb der kritischen Dichte des Lösungsmittels liegt) angesehen werden können. Die Qualifizierung überkritisch bezieht sich hier auf das Desasphaltierungs-Lösungsmittel. Diese erste Bedingung "leicht überkritisch" schließt somit die Bildung einer schweren Flüssigkeit und einer Dampfphase aus. Vorzugsweise wird vermieden, es mit drei Phasen zu tun zu haben.
- 2.) Die Stufe der abschließenden Trennung durch die Membran ist eine überkritische Pervaporation: die leichte Flüssigkeit oder die überkritisch dichte Phase der Vortrennungsstufe bildet die "Charge" der Membranz, das Permeat besteht aus einem "Dampf" oder einer überkritisch leichten Phase (mit einer Dichte, die niedriger als oder gleichgroß wie die kritische Dichte des reinen Lösungsmittels ist), das Retentat kann entweder einphasig sein, wobei dann die Charge einfach an Lösungsmittel verarmt ist oder sie kann zweiphasig sein, wobei dann eine schwere Flüssigkeit und eine leichte Flüssigkeit, deren Zusammensetzung und Eigenschaften praktisch gleich denjenigen der Charge sind, vorliegen.

Vorzugsweise wird wie folgt vorgegangen: der aus der Desasphaltierung stammende Rohextrakt wird auf Temperatur- und Druckbedingungen T_1 und P_1 , die vorzugsweise in folgenden Bereichen liegen $T_B > T_1 > T_s$, $P_1 > P_b$ in solcher Weise gebracht, daß eine Trennung in zwei flüssige Phasen erfolgt, nämlich eine schwere Phase (A), die an Öl angereichert ist und eine leichte Phase (B), die an Lösungsmittel angereichert ist, und diese beiden Phasen werden getrennt. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wird bevorzugt, P_1 so einzustellen, daß $P_L > P_1 > P_b$. Die Definition von T_b , T_s , P_L und P_b ist wie folgt:

T_s die minimale Temperatur der Trennung flüssig-flüssig ist vorzugsweise gleich $T_{DA} + 15^\circ\text{C}$, wobei T_{DA} die Temperatur bedeutet, bei der der Rohextrakt die Desasphaltierungseinheit verläßt.

P_L ist ein Druck von "technologischem Grenzwert", der aus wirtschaftlichen Berechnungen resultiert und die Tatsache zum Ausdruck bringt, daß über einem bestimmten Druck die Erhöhung der Investitionskosten in keinem Fall kompensiert werden können durch eine Senkung der Betriebskosten oder durch eine erhöhte Vielseitigkeit des funktionellen Betriebs der Einheit.

So kann man P_L auf 85 bar festlegen im Falle einer Propan-Desasphaltierung, auf 75 bar im Falle einer Butan-Desasphaltierung, auf 68 bar im Falle einer Pentan-Desasphaltierung und auf 65 bar im Falle einer Hexan-Desasphaltierung.

T_b und P_b bedeuten die Blasentemperatur bzw. den Blasendruck des Gemisches desasphaltiertes Öl/Desasphaltierungs-Lösungsmittel: in erster Annäherung wird das Parameterpaar T_b , P_b durch die Verlängerung der Dampfdruckkurve des Lösungsmittels über den kritischen Punkt hinaus erhalten. In der folgenden Tabelle 1 werden bestimmte charakteristische Werte wiedergegeben:

Propan		n-Butan		n-Pentan		n-Hexan	
P_b (bar)	T_b ($^\circ\text{C}$)	P_b (bar)	T_b ($^\circ\text{C}$)	P_b (bar)	T_b ($^\circ\text{C}$)	P_b (bar)	T_b ($^\circ\text{C}$)
43	99 $^\circ\text{C}$	40	161 $^\circ\text{C}$	40	212 $^\circ\text{C}$	35	250 $^\circ\text{C}$
47,5	104 $^\circ\text{C}$	45	169 $^\circ\text{C}$	45	220 $^\circ\text{C}$	40	261 $^\circ\text{C}$
55	112 $^\circ\text{C}$	50	176 $^\circ\text{C}$	50	228 $^\circ\text{C}$	45	271 $^\circ\text{C}$
62,5	121 $^\circ\text{C}$	55	185 $^\circ\text{C}$	55	236 $^\circ\text{C}$	50	280 $^\circ\text{C}$
70	129 $^\circ\text{C}$	60	191 $^\circ\text{C}$	60	245 $^\circ\text{C}$	55	289 $^\circ\text{C}$
77,5	137 $^\circ\text{C}$	65	198 $^\circ\text{C}$	65	251 $^\circ\text{C}$	60	298 $^\circ\text{C}$
85	144 $^\circ\text{C}$	70	203 $^\circ\text{C}$	68	253 $^\circ\text{C}$	65	304 $^\circ\text{C}$
		75	209 $^\circ\text{C}$				

Für die angegebenen Drücke P_b stellen die in der Tabelle aufgezeigten Werte " T_b " in der Tat eine Schätzung des maximalen Wertes, den T_b tatsächlich erreichen könnte, dar. Die tatsächliche Blasentemperatur hängt ganz offensichtlich vom Anteil des im Gemisch vorliegenden Öls und der Natur dieses Öls einestils und von der Zusammensetzung des Desasphaltierungs-Lösungsmittels, bei dem es sich in der Regel um einen Schnitt und nicht um ein reines Produkt handelt, an. Andererseits kann die Erfindung nicht auf die obigen Werte beschränkt werden und der Fachmann wird natürlich die notwendigen Anpassungen vornehmen.

Um die zweite Bedingung zu erfüllen, d. h. um eine überkritische Pervaporation durch die Membran zu haben und insbesondere um zu vermeiden, daß man es unterhalb der Membran mit einer leichten flüssigen oder superkritisch dichten Phase zu tun hat, wird vorzugsweise wie folgt gearbeitet: die erste leichte Phase (B) die an Lösungsmittel angereichert ist, wird in Tangentialfiltration längs einer porösen anorganischen Membran mit einer Tangentialgeschwindigkeit V geleitet und man erzwingt eine Chargenabnahme ΔP durch die Membran ohne Zufuhr zusätzlicher Wärme zum Permeat in solcher Weise, daß es sich adiabat entspannt. V liegt vorzugsweise zwischen zwei Grenzwerten $V_1 > V > V_2$ und ΔP befindet sich ebenfalls vorzugsweise zwischen zwei Grenzwerten $\Delta P_1 > \Delta P > \Delta P_2$. Das Permeat stellt eine Lösungsmittelphase dar, die nach Wärmeaustausch zur Desasphaltierungsstufe recycliciert werden kann. Das Retentat besteht entweder aus einer oder aus zwei flüssigen Phasen, wobei das Ganze in Öl angereichert ist in bezug auf die erste Phase (B) und dieses Retentat kann zur überkritischen Vortrennungsstufe flüssig-flüssig recycliciert werden.

Die bevorzugten Werte für V_1 , V_2 , ΔP_1 und ΔP_2 werden im folgenden angegeben:

Die maximale Tangentialgeschwindigkeit V_1 wird auf $30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ festgelegt und man nimmt darüber hinaus an, daß die sich bildende Polarisierungsschicht zu dünn ist als daß sie eine Abnahme der Selektivität herbeiführen

könnte. Die minimale Tangentialgeschwindigkeit V_2 wird auf $0,3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ festgelegt und es wird in diesem Falle angenommen, daß die sich bildende Polarisationschicht zu dick ist und daß die Permeatausbeute zu gering wird.

Die maximale Druckdifferenz ΔP_1 zwischen den beiden Seiten der Membran hängt vom inneren Widerstand des Trägers der Membran ab und dieser obere Grenzwert liegt in der Regel zwischen 12 und 80 bar je nach Ausgestaltung des Trägers. Die minimale Druckdifferenz ΔP_2 wird willkürlich auf 3 bar festgelegt und unterhalb dieses Werts werden die Permeatausbeuten zu gering. Der Permeatseitendruck wird in solcher Weise festgelegt, daß an der Unterseite der Membran eine überkritische Phase vorliegt entsprechend der in Verfahrensstufe (b) gewählten Bedingung in bezug auf Dichte.

Vorzugsweise wird eine anorganische Membran mit Porenradien von 2 bis 10 nm in besonders vorteilhafter Weise mit Porenradien von 2 bis 4 nm verwendet. Bei der porösen Ultrafiltrationsmembran kann es sich um eine beliebige aus der großen Zahl solcher Membrane handeln, wie sie der Stand der Technik und z.B. die Druckschriften US-PSen 40 60 488 oder 44 11 790 oder FR-PS 25 50 953 beschreiben; gemäß diesen Druckschriften kann die Membran einen porösen Träger aus Metall, keramischem Material oder äquivalentem Material aufweisen, auf dem ein feines Material aufgebracht ist, das aus mindestens einer Metallverbindung besteht, z. B. aus einem der Oxide der folgenden Elemente: Titan, Zirkonium, Magnesium, Silicium, Aluminium, Yttrium, Hafnium, ferner Oxidgemischen aus mehreren dieser Metalle mit oder ohne Siliciumdioxid, oder Boroxid oder einem Fluorid von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen, einem Siliciumcarbid oder einem Siliciumnitrid und dergleichen.

Je nach Verfahrensdurchführung können die Membranen vielfältig in Ultrafiltrationsmoduls zusammengestellt werden. Diese Moduls können in Reihe oder parallel angeordnet werden. Die Zahl dieser Moduls hängt offensichtlich von der Selektivität der mineralischen Ultrafiltrationsmembranen vom Typ der Charge, dem Grad der angestrebten Anreicherung für die beiden Fraktionen, den Viskositäten der Charge bzw. des Permeats und den gewählten Bedingungen in bezug auf Temperatur und Druck ab.

Hier und im folgenden betrifft der der Einfachheit halber gewählte Ausdruck "Membran" sowohl eine einzelne Membran als auch eine Zusammensetzung mehrerer Membranen.

Das Wesen der Erfindung wird durch die Figuren in Verbindung mit den dazugehörigen Ausführungen näher erläutert. **Fig. 1** gibt eine erste Ausführungsform der Erfindung wieder, gemäß welcher nur der Asphalt und das desasphalтиerte Öl hergestellt werden. **Fig. 2** gibt eine zweite Ausführungsform der Erfindung wieder, gemäß welcher der Asphalt, das Harz und das desasphalтиerte entharzte Öl erzeugt werden.

Gemäß Fig. 1 wird der Rückstand durch Leitung 30 und das Lösungsmittel durch Leitung 29 in den Desasphaltierungs-Reaktor oder die Reihe von Desasphaltierungsreaktoren 1 eingespeist, die vorzugsweise unter leicht unterkritischen Bedingungen arbeiten. Die aus Asphaltenen sowie ein wenig Lösungsmittel bestehende schwere Fraktion wird durch Leitung 24 zur Lösungsmittel-Wiedergewinnungsstufe 25 abgeführt, die aus einer (Flash)-Verdampfung bei niedrigem Druck und einer abschließenden Dampfabstreifung (Strippen) besteht, der Asphalt wird über 26 gesammelt und das wiedergewonnene Lösungsmittel wird über Leitung 27 abgezogen. Die aus desasphaltiertem Öl und der Hauptmenge an Lösungsmittel (mindestens 90%) bestehende leichte Fraktion wird über Leitung 2 abgezogen und im Austauscher 3 und Ofen 4 in solcher Weise erwärmt, daß ihr überkritische Bedingungen T_1 und P_1 verliehen werden. Das Gemisch ergiebt sich sodann zweiphasig in den Separator 5.

— Die flüssige leichte Phase, die an Lösungsmittel angereichert ist und z. B. aus mindestens 83% Lösungsmittel und in den meisten Fällen aus mindestens 88% Lösungsmittel und höchstens 93,5% Lösungsmittel besteht, wird über Leitung 6 zum Filtrationsaggregat 9 geführt. Sie fließt in Tangentialfiltration längs der Membran 7 mit der Geschwindigkeit V . Der Anteil, der die Membran nicht durchdringt oder das Retentat ist insgesamt an Lösungsmittel verarmt; er ist entweder einphasig oder zweiphasig und sein Gesamtgehalt an Lösungsmittel hängt von den Bedingungen der Tangentialfiltration ab. Er ist vorzugsweise fast gleich dem Lösungsmittelgehalt des durch Leitung 2 aus dem Desasphaltierungsreaktor abgezogenen Gemisches. Dieses Retentat wird dem Strom der Leitung 2 stromabwärts des Ofens 4 zugefügt. Der Anteil, der durch die Membran pervaporisiert ist, oder das Permeat, befindet sich wieder unter leicht überkritischen Bedingungen: P_1 — P_{und} und T_2 , wobei T_2 aus der adiabaten Entspannung des Permeats resultiert. P stellt den Druckunterschied zwischen den zwei Seiten der Membran dar. Die Zusammensetzung dieser überkritischen Phase weist vorzugsweise mindestens 94 Gew.-% Lösungsmittel und in den meisten Fällen mindestens 97 Gew.-% Lösungsmittel auf und dieser Strom wird durch Leitung 8 abgezogen.

— Die den Separator 5 verlassende flüssige schwere Phase besteht zu mindestens 45 Gew.-% aus desasphaltiertem Öl und in den meisten Fällen aus etwa 55 Gew.-% desasphaltiertem Öl. Sie wird durch Leitung 11 geführt und sodann im Austauscher 12 und Ofen 13 erneut erhitzt und das sodann zweiphasige Gemisch wird unter überkritischen Bedingungen (die in der FR-Patentanmeldung 85 15 552 definiert sind) in den Separator 14 fließen gelassen. Die vorzugsweise mindestens 97,5% Lösungsmittel aufweisende Dampfphase oder leichte Phase wird über Leitung 19 zu Leitung 8 geführt. Das gesamte Lösungsmittel wird sodann in 20 zum Austauscher 3 gepumpt, wo es sich abkühlt und seine Wärme an das Gemisch der Leitung 2 abgibt. Das gekühlte Lösungsmittel wird sodann abgeführt (21) zur Vorratseinheit für aufgeheiztes Lösungsmittel 22, bevor es über Leitung 23 mit dem Einspeisungslösungsmittel 29 vereinigt wird. Die vorzugsweise zu mindestens 80% aus desasphaltiertem Öl bestehende flüssige Phase wird über Leitung 15 abgezogen und gibt sodann ihre Wärme im Austauscher 12 ab, bevor sie in die Lösungsmittel-Wiedergewinnungsstufe 16 gelangt, die aus einer (Flash)-Verdampfung bei niedrigem Druck und einem Dampfabbstreifen (Strippen) besteht. Das desasphalтиerte Öl fließt bei 18 ab und das wiedergewonnene Lösungsmittel wird über Leitung 17 abgezogen und die Gesamtmenge an kaltem Lösungsmittel der Leitungen 17 und 27 wird über Leitung 28 mit der Lösungsmittelbeschickung 29 vereinigt.

Selbstverständlich kann, statt das Lösungsmittel vom desasphaltem Öl (Leitung 11) durch überkritische Dekantation (14) mit anschließender Verdampfung (16) abzutrennen, auch durch einfache Destillation gearbeitet werden, indem das Gemisch der Leitung 11 direkt in die Verdampfungseinheit (16) eingeführt wird. Die Wärmeausbeute der Operation ist dann jedoch insgesamt weniger vorteilhaft, weshalb die erste Verfahrensdurchführung gemäß Fig. 1 bevorzugt wird.

Gemäß Fig. 2 wird der Rückstand durch Leitung 30 und das Lösungsmittel durch Leitung 29 in den Desasphaltierungsreaktor oder die Reihe von Desasphaltierungsreaktoren 1 die vorzugsweise unter leicht unterkritischen Bedingungen arbeiten, eingespeist. Die aus Asphaltenen sowie ein wenig Lösungsmittel bestehende schwere Fraktion wird über Leitung 24 zur Lösungsmittel-Wiedergewinnungsstufe 25 geführt, die aus einer (Flash)-Verdampfung bei niedrigem Druck und einem abschließenden Dampfabbstreifen (Strippen) besteht, und der Asphalt wird über 26 gesammelt und das wiedergewonnene Lösungsmittel wird über Leitung 27 abgezogen.

Die aus desasphaltem Öl und der Hauptmenge Lösungsmittel (vorzugsweise mindestens 90%) bestehende leichte Fraktion wird über Leitung 2 abgezogen und im Austauscher 3 in solcher Weise erwärmt, daß sie auf überkritische Bedingungen T_1 und P_1 gebracht wird. Das sodann zweiphasige Gemisch ergießt sich in den Separator 5; der Ofen (4) der Fig. (1) ist in diesem Falle in der Regel nicht erforderlich.

Die flüssige schwere Phase, die vorzugsweise mindestens 50% Harz und in den meisten Fällen mindestens 57,5% Harz enthält, wird über Leitung 11 zur Lösungsmittel-Wiedergewinnungsstufe 31 geführt, die aus einer (Flash)-Verdampfung bei niedrigem Druck und einem Dampfabbstreifen (Strippen) besteht und das Harz wird über 32 gewonnen und das wiedergewonnene Lösungsmittel wird über Leitung 27 abgezogen.

Die flüssige leichte Phase, die vorzugsweise aus mindestens 75% Lösungsmittel und in den meisten Fällen aus mindestens 80% Lösungsmittel und aus höchstens 90% Lösungsmittel besteht, wird durch Leitung 6 zum Filtrationsaggregat 9 geleitet. Sie fließt in Tangentialfiltration mit der Geschwindigkeit V längs der Membran 7. Der Anteil, der durch die Membran nicht hindurchtritt oder das Retentat, ist entweder einphasig oder zweiphasig und sein Gesamtgehalt beträgt mindestens 30 Gew.-% Öl und in den meisten Fällen mindestens 37,5% Öl. Dieses Retentat wird durch Leitung 10 abgezogen und im Austauscher 12 und Ofen 13 erwärmt und das sodann zweiphasige Gemisch dekantiert in den Separator 14 unter überkritischen Bedingungen.

Die leichte Phase, die vorzugsweise zu mindestens 97,5% aus Lösungsmittel besteht wird über Leitung 19 zur Leitung 8 geführt. Das gesamte Lösungsmittel wird sodann in 20 zum Austauscher 3 gepumpt, wo es sich abkühlt und seine Wärme an das Gemisch der Leitung 2 abgibt. Das abgekühlte Lösungsmittel wird sodann über Leitung 21 zur Sammeleinheit für heißes Lösungsmittel 22 geleitet, bevor es über Leitung 23 mit dem Beschickungslösungsmittel 29 vereinigt wird. Die vorzugsweise aus mindestens 80% desasphaltem Öl bestehende flüssige Phase wird über Leitung 15 abgezogen und gibt sodann ihre Wärme im Austauscher 12 ab, bevor sie in die Lösungsmittel-Wiedergewinnungsstufe 16 gelangt, die aus einer (Flash)-Verdampfung bei niedrigem Druck und einem Dampfabbstreifen (Strippen) besteht. Das desasphaltem und entharzte Öl tritt bei 18 aus und das wiedergewonnene Lösungsmittel wird über Leitung 17 abgeleitet. Das gesamte kalte Lösungsmittel der Leitungen 17, 27 und 33 wird mit dem Beschickungslösungsmittel 29 über Leitung 28 vereinigt.

Auch in diesem Falle kann man auf die Verwendung des überkritischen Separators 14 verzichten und den Strom der Leitung 10 direkt dem Verdampfer 16 zuführen; die Wärmeausbeute ist in diesem Falle weniger gut.

Beispiele

Die Beispiele 1 und 2 dienen zur Erläuterung der Verfahrensstufe der Vortrennung flüssig-flüssig (a) bzw. der anschließenden Verfahrensstufe der Tangentialfiltration (b).

Die Beispiele 3 bis 6 beschreiben eine vollständige erfindungsgemäße Ausführungsform, und zwar

- ohne Erzeugung einer Harzfraktion (Beispiele 3, 4 und 5) unter Einsatz von Pentan, Butan bzw. Propan als Extraktions-Lösungsmittel, und
- mit Erzeugung einer Harzfraktion (Beispiel 6) unter Einsatz von Pentan als Lösungsmittel.

Zur Erläuterung sind repräsentative Analysen der Rohcharge, von Desasphaltierungs-Lösungsmitteln und desasphaltem Ölen im folgenden angegeben. Die Prozentangaben sind Gewichts-%.

Vakuumrückstand schweren Arabischen Öls (A)

$d_4^{25} = 1,037$	
Asphaltene C_7	= 15,25%
Carbon Conradson	= 22,95%
Schwefel	= 5,42%
Nickel	= 50 ppm
Vanadium	= 167 ppm

Pentanschnitt (B)

$d_4^{25} = 0,630$	
$C_7 = 0,21\%$, $iC_5 = 23,40\%$, $nC_5 = 75,74\%$, $C_5 = 0,65\%$	

Butanschnitt (C)

$d_4^{20} = 0,580$ (gemessen bei 3 bar absolut)
 $C_4 = 1,38\%$, $iC_4 = 31,23\%$, Buten 1 + Isobuten = 15,67%
 $nC_4 = 34,88\%$, Buten 2 trans = 9,14%, Buten 2 cis = 7,18%,
 $C_4 = 0,52\%$.

Propanschnitt (D)

$d_4^{20} = 0,505$ (gemessen bei 10 bar absolut)
 $C_3 = 1,47\%$, Propylen = 16,22%, $C_3 = 80,17\%$; $C_3 = 2,14\%$

Mit Pentan desasphaltiertes Öl (E)

d_4^{20}	= 0,995	Ausbeute bezogen auf Rückstand A = 68,30 %
Asphaltene C_5	= 0,42 %	
Asphaltene C_7	= 0,040 %	
Carbon Conradson	= 11,6 %	
Vanadium	= 39 ppm	
Nickel	= 6 ppm	
Schwefel	= 4,57 %	
n_{D20}	= 1,543	

Mit Butan desasphaltiertes Öl (F)

d_4^{15}	= 0,987	Ausbeute bezogen auf Rückstand A = 53,15 %
Asphaltene C_5	= 0,085 %	
Asphaltene C_7	= 0,007 %	
Carbon Conradson	= 7,85 %	
Vanadium	= 28 ppm	
Nickel	= 5 ppm	
Schwefel	= 3,38 %	
n_{D20}	= 1,529	

Mit Propan desasphaltiertes Öl (G)

d_4^{15}	= 0,982	Ausbeute bezogen auf Rückstand A = 34,64 %
Asphaltene C_5	= 0,009 %	
Carbon Conradson	= 4,05 %	
Vanadium	= 12 ppm	
Nickel	= 2 ppm	
Schwefel	= 2,94 %	
n_{D20}	= 1,507	

Tabelle 1

T (°C)	P bar	Harz DAO %	% Öl leichte Phase	% Harz schwere Phase	Harz A C ₇	A C ₅	C.C	Öl A C ₇	A C ₅	C.C
202°	45	27 %	19,5 %	50,8 %	0,085 %	1,5 %	16,2 %	0,011 %	0,08 %	9,0 %
204°	45	43 %	16,4 %	53,7 %	0,065 %	0,8 %	14,1 %	0,008 %	0,05 %	8,1 %
202°	50	9,4 %	22,45 %	51,5 %	0,19 %	3,9 %	19,1 %	0,017 %	0,18 %	10,7 %
205°	50	20,8 %	20,4 %	52,6 %	0,14 %	2,9 %	16,8 %	0,014 %	0,10 %	9,8 %
201°	55	3 %	14,65 %	50,4 %	0,3 %	4,8 %	22,2 %	0,018 %	0,25 %	11,4 %
206°	55	18,5 %	12,85 %	56,7 %	0,12 %	2,9 %	16,8 %	0,012 %	0,10 %	10,0 %
211°	55	34 %	10,90 %	54,95 %	0,08 %	1,2 %	15,0 %	0,009 %	0,07 %	8,8 %

C.C.: Carbon Conradson AC₅: Pentanasphaltene DAO: desasphaltiertes Öl AC₇: Heptanasphaltene

Tabelle 2

T (°C)	P bar	Harz DAO %	% Öl leichte Phase	% Harz schwere Phase	Öl A C ₅	C.C	Harz A C ₅	C.C
143°	56	18 %	15,65 %	59,80 %	0,012	5,65	0,60	10,7
147°	56	46 %	10,85 %	61,50 %	0,005	4,50	0,25	9,05
147°	52	66 %	7,35 %	61,15 %		3,80	0,12	8,70

Beispiel 1

Der Vakuumrückstand (A) wird mit dem Pentanschnitt (B) in Kontakt gebracht, wobei der Volumen-Lösungsmittelanteil (ausgedrückt bei Umgebungstemperatur) $4 \text{ m}^3/\text{m}^3$ beträgt. Es wird in einer Kolonne gearbeitet, deren Kopftemperatur 180°C und deren Druck 40 bar relativ beträgt. Auf diese Weise werden das desasphalтиerte Öl (E) und ein Asphalt mit einem Kugelpunkt von 168°C erzeugt.

Der Rohextrakt (23,4 Gew.-%) im Gemisch mit dem Lösungsmittel (76,6 Gew.-%), der den Kopf des Extraktors verläßt, wird verschiedenen Bedingungen bezüglich Temperatur und Druck (202 bis 205°C) 45 bis 50 bar in solcher Weise unterworfen, daß eine Trennung flüssig-flüssig erfolgt. Es wird einerseits eine leichte flüssige Phase, die im wesentlichen aus Lösungsmittel und desasphalтиertem entharztem Öl besteht und andererseits eine schwere flüssige Phase, die zu 50 bis 55% aus Harz und zu 50 bis 45 % aus Lösungsmittel (vergleiche Tabelle 1, Zeilen 1 bis 4) besteht, erhalten.

In einer zweiten Versuchsreihe wird die Vordesasphaltierung mit einem Lösungsmittelanteil von $6,7 \text{ m}^3/\text{m}^3$ unter identischer Beibehaltung der übrigen Variablen durchgeführt. Der Rohextrakt (15 Gew.-%) im Gemisch mit dem C_5 -Schnitt (85%), der den Kopf des Extraktors verläßt, wird auf 55 bar und verschiedene Temperaturen (die zwischen 201 und 211°C liegen) gebracht. Auf diese Weise wird eine Trennung flüssig-flüssig erhalten, deren Charakteristika in Tabelle 1, Zeilen 5 bis 7, aufgeführt sind.

Der Vakuumrückstand (A) wird mit dem Butanschnitt (C) in Kontakt gebracht, wobei der Volumen-Lösungsmittelanteil (ausgedrückt bei Umgebungstemperatur) $5 \text{ m}^3/\text{m}^3$ beträgt.

Es wird in einer Kolonne gearbeitet, deren Kopftemperatur 130°C und deren Druck 40 bar relativ beträgt. Auf diese Weise wird desasphalтиertes Öl (F) und ein Asphalt mit einem Kugelpunkt von 122°C erzeugt.

Der Rohextrakt (17,5 Gew.-%) im Gemisch mit dem Lösungsmittel (82,5%) wird verschiedenen Bedingungen der Temperatur (143 bis 147°C) und des Druckes (52 bis 56 bar absolut) in solcher Weise unterworfen, daß eine Trennung flüssig-flüssig erfolgt. Es wird einerseits eine leichte flüssige Phase, die im wesentlichen aus Lösungsmittel und desasphalтиertem entharztem Öl besteht und andererseits eine Phase, die zu 57 bis 62 Gew.-% aus Harz und zu 40 bis 45 Gew.-% aus Butanschnitt besteht (vgl. Tabelle 2), erhalten.

Beispiel 2 (vgl. Tabelle 3)

In diesem Vergleichsversuch wird das Verhalten verschiedener Filtrationselemente im Hinblick auf die Selektivität und die Permeatausbeute geprüft; es wird auch die Wichtigkeit der überkritischen Pervaporation im Vergleich zur unterkritischen Pervaporation oder der Flüssigultrafiltration oberhalb und unterhalb der Membran veranschaulicht.

Bei den Filtrationselementen handelt es sich um Röhren von 0,75 m Länge und 7 mm Innendurchmesser. Das Innere dieser Röhren ist mit einer Filtrationsmittelschicht bedeckt, deren Porenradius 2, 3 oder 4 nm betragen kann.

Die Permeatausbeute wird in l/h pro 1 Element und in $\text{m}^3/\text{d}/\text{m}^2$ ausgedrückt, die Selektivität wird durch $(H \text{ Charge}/1 - H \text{ Charge})/((H \text{ Permeat}/(1 - H \text{ Permeat}))$ ausgedrückt, wobei $H \text{ Charge}$ den Gewichtsanteil Öl in der Charge und $H \text{ Permeat}$ den Gewichtsanteil Öl im Permeat bedeutet.

Es wird ein erster unterkritischer Pervaporationstest durchgeführt, indem 600 l/h bei 22 bar effektiv und 180°C eines Gemisches aus 23,5% desasphalтиertem Öl E und dem C_5 -Schnitt (B) zirkuliert werden, wobei auf diese Weise die Tangentialgeschwindigkeit längs des Filtrationsmediums mit einem Porenradius von $3 \text{ nm} \cdot 4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ beträgt. Der Chargendurchtritt durch die Membran wird bei 8 bar festgelegt und das Permeat wird gasförmig gewonnen. Es wird sodann bei 140°C kondensiert und danach entweder in den Behälter, der das zu filtrierende Gemisch enthält, geleitet oder auf Umgebungstemperatur abgekühlt und entspannt zur Messung der Ausbeute und für die Analyse. Unter diesen Bedingungen werden 1,675 l/h Permeat mit einem Gehalt an 1,5 Gew.-% Öl gemessen.

Es werden sodann zwei Filtrationstests flüssig oben-flüssig unten durchgeführt, indem 600 l/h bei 32 bar effektiv und 180°C des obigen Gemisches zuerst in einem Element mit einem Porenradius von 2 nm und danach in einem Element mit einem Porenradius von 4 nm zirkuliert werden. Die Chargenabnahme wird sodann bei 4 bar festgelegt. Die Meßergebnisse für Ausbeute und die Analysen sind wie folgt:
Porenradius 2 nm: 0,185 l/h Gemisch mit einem Gehalt an 0,18 Gew.-% Öl,
Porenradius 4 nm: 1,49 l/h Gemisch mit einem Gehalt an 12,45% Öl.

Der Vorteil der überkritischen Pervaporation wird in den beiden folgenden Tests veranschaulicht:

Das obenangegebene Gemisch wird bei einem identischen Massenanteil (in diesem Falle 680 l/h) bei 48 bar und 210°C in ein Element mit einem Porenradius von 3 nm geleitet. Der Chargendurchtritt durch die Membran wird bei 8 bar festgelegt. Unter diesen Bedingungen werden 10,17 l/h Gemisch mit einem Gehalt an 5,9% Öl erhalten.

Tabelle 3

	Poren- radius nm	Einsatz an Charge bei T u. P	lineare Ge- schwin- digkeit m/s	Ausbeute an Permeat (20°, 1 bar)	Ausbeute m ³ /d /m ²	Gehalt an Öl Permeat	Selekti- vität	T °C	P bar	Typ der Trennung
2	3	600 l/h	4	1,675 l/h	2,44	1,5% Gew.	20,2	180	22	Pervaporation unterkritisch
10	2	600 l/h	4	0,186 l/h	0,27	0,18 %	170,4	180	32	flüssig oberhalb- unterhalb
	4	600 l/h	4	1,49 l/h	2,17	12,45 %	2,16	180	32	flüssig oberhalb- unterhalb
12	3	680 l/h	4,53	10,17 l/h	14,82	5,90 %	4,87	210	48	Pervaporation überkritisch
	3	720 l/h	4,8	13,80 l/h	20,10	3,10 %	4,61	210	48	Pervaporation überkritisch
20	3	540 l/h	3,6	9,78 l/h	14,25	1,57 %	4,97	145	50	Pervaporation überkritisch (Butan, $\Delta P = 6$ bar)

25 Durch ein Filtrationselement mit einem Porenradius von 3 nm werden 720 l/h unter 48 bar und bei 210°C eines Gemisch mit 12,85% desasphaltiertem Öl und 87,15% C₅-Schnitt geleitet. Der Durchtritt der Charge durch die Membran erfolgt hier wiederum bei 8 bar. Unter diesen Bedingungen werden 13,80 l/h Gemisch mit einem Gehalt an 3,10% desasphaltiertem Öl erhalten.

Die Größenordnung an Ausbeute und Selektivität wird bei Wechsel des Lösungsmittels beibehalten.

30 Es wird erneut ein Filtrationsrohr mit einem Porenradius von 3 nm verwendet. Es werden 540 l/h unter 50 bar bei 145°C eines Gemisches aus 7,35% desasphaltiertem Öl und 92,65% Butanschnitt geleitet. Es wird ein Chargendurchtritt durch die Membran von 6 bar festgelegt. Es wird auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Permeat wird auf 3 bar entspannt zur Messung der Ausbeute und zur anschließenden Analyse. Unter diesen Bedingungen werden 9,78 l/h Gemisch mit einem Gehalt an 1,57% Öl erhalten.

Beispiel 3 (vergleiche Fig. 1)

35 Durch die Leitung 30 werden 3 t/h Vakuumdestillationsrückstand (A) und durch die Leitung 29 werden 8,48 t/h eines Gemisches aus 97,8 Gew.-% C₅-Schnitt (B) und 2,2 Gew.-% recycliertem desasphaltiertem Öl in eine insgesamt als Desasphaltierzone bezeichnete Mischzone, an die sich eine Läuterungszone 1 anschließt, geleitet; der Druck beträgt dabei 53 bar und die mittlere Temperatur 190°C. Unter diesen Bedingungen läutert sich das Gemisch in zwei Phasen. Durch die Leitung 24 werden 1,56 t/h eines Gemisches, das zu 61,5 Gew.-% aus Asphalt und zu 38,5% aus Lösungsmittel besteht, abgezogen, das bei niedrigem Druck verdampft (flash-verdampft) und anschließend abgestreift (gestrippt) wird durch den Wasserdampf in der Zone 25. Diese Zone verlassen 0,96 t/h Asphalt (26) und 0,6 t/h Lösungsmittel (27), das über die Leitungen 28 und anschließend 29 zurückgeführt wird. Durch die Leitung 2 werden 9,921 t/h leichte Phase, bestehend aus 22,45 Gew.-% desasphaltiertem Öl und 77,55 Gew.-% C₅-Schnitt, abgezogen. Dieses Gemisch wird auf 208°C im Austauscher 3 und anschließend auf 215,5°C im Ofen 4 wieder erhitzt; zu diesem Zeitpunkt ist der Druck auf 48 bar gefallen durch Abnahme der Charge. Mit diesem Strom werden sodann 5,895 t/h des aus Leitung 10 zugeführten Gemisches, das aus 22,45 Gew.-% desasphaltiertem Öl und 77,55 Gew.-% Lösungsmittel besteht, vereinigt. Das Ganze dekantiert oder läutert sich im Separator 5 in zwei flüssige Phasen.

50 Die leichte flüssige Phase (12,084 t/h) besteht zu 12,46 Gew.-% aus desasphaltiertem und entharztem Öl und fließt durch die Leitung 6 zur Filtrationseinheit 9. Diese Phase strömt längs der Membran 7 mit einer anfänglichen Tangentialgeschwindigkeit von 4 m·s⁻¹. Das 6,174 t/h ausmachende Permeat wird durch die Leitung 8 abgezogen und es besteht aus 2,92 Gew.-% desasphaltiertem und entharztem Öl und 97,08 Gew.-% Lösungsmittel, wobei seine Temperatur auf 210°C und sein Druck auf 40 bar gefallen ist. Der Temperaturabfall beträgt nur 5,5°C, was den Vorteil einer unter überkritischen Bedingungen erfolgten Pervaporation zeigt. Der Selektivitätsfaktor beträgt

$$S = \frac{12,46/87,54}{2,92/97,08} = 4,74.$$

65 Die mittlere spezifische Permeatausbeute von 18,1 m³/d/m² (ausgedrückt bei Umgebungstemperatur und -druck) bezieht sich auf eine Gesamt-Membranoberfläche von 16,1 m². Zur Bildung der Membran 7 werden parallel angeordnete Einheiten, die aus einer Reihe einzelner Röhren mit einer Porenradius von 3 nm (wie sie in Beispiel 2 beschrieben sind) bestehen, montiert. Das durch die Leitung 10 abgezogene Retentat wird zum Separator 5 recycliert.

Die schwere flüssige Phase (3,747 t/h), die aus desasphaltiertem, jedoch nicht entharztem Öl (54,6 Gew.-%) und Lösungsmittel (45,5 Gew.-%) besteht, wird durch die Leitung 11 zum Austauscher 12 geleitet, wo sie auf

233°C wiedererhitzt wird, und von dort zum Ofen 13, wo sie auf 255°C gebracht wird, wobei zu diesem Zeitpunkt aufgrund der Abnahme der Charge der Druck auf 40 bar abgefallen ist. Das sodann zweiphasig vorliegende Gemisch ergießt sich unter überkritischen Bedingungen in den Separator 14. Durch die Leitung 15 werden 2,319 t/h schwere Phase, die aus 87,97% desasphaltem Öl und 12,03% Lösungsmittel besteht, abgezogen. Diese Phase kühlt sich auf 227°C ab und gibt ihre Wärme dem Strom der Leitung 11 im Austauscher 12 ab und gelangt dann in die Zone 16, wo sie bei niedrigem Druck verdampft (flash-verdampft) und anschließend mit Dampf abgestreift (gestrippt) wird. Durch die Leitung 18 werden 2,04 t/h desasphaltes Öl abgezogen und durch die Leitung 17 werden 0,279 t/h Lösungsmittel zu den Leitungen 28 und 29 zurückgeführt. Durch die Leitung 19 werden 1,407 t/h leichte Phase (überkritischer Dampf), bestehend zu 99,6 Gew.-% aus Lösungsmittel und 0,4% aus desasphaltem Öl, abgezogen. Die Verfahrensströme der Leitungen 8 und 19 gelangen zur Pumpe 20. Im Zuführbereich dieser Pumpe beträgt der Druck 40 bar und die Temperatur 218,5°C und nach adiabater Kompression fließt der Strom sodann bei 229°C und unter 55 bar zum Austauscher 3, von wo er mit 204°C abfließt, nachdem er seine Wärme dem Gemisch der Leitung 2 abgegeben hat; die Leitung 21 führt ihn zur Sammeleinheit 22, von wo ihn die Leitung 23 zur Lösungsmittelspeisung 29 bringt.

Beispiel 4 (vergleiche Fig. 1)

In die Desasphaltierzone (1) werden 3 t/h Vakuumrückstand (A) und 9,745 t/h eines Gemisches aus 98,8% C₄-Schnitt (C) und 1,2% recycliertem desasphaltem Öl unter einem Druck von 57 bar und bei einer mittleren Temperatur von 130°C eingespeist. Es bilden sich zwei Phasen:

- Die schwere Phase, die nach Behandlung in der Einheit 25 zur Bildung von 1,5 t/h Asphalt (Leitung 26) und 0,9 t/h Lösungsmittel (Leitung 27) führt.
- Die leichte Phase (10,345 t/h) aus einem Gemisch von 15,63% desasphaltem Öl und 84,37% C₄-Schnitt wird auf 142°C im Austauscher 3 und anschließend auf 150,5°C im Ofen 4 wiederaufgeheizt. Mit diesem Strom werden 3,975 t/h recycliertes Retentat, das etwa 15,70% desasphaltes entharztes Öl und 84,30% C₄-Schnitt enthält, vereinigt. Das Ganze ergießt sich in den Separator 5 unter einem Druck von 52 bar. Die leichte flüssige Phase (11,823 t/h), die aus 6,27 Gew.-% Öl und 93,73 Gew.-% Butan-Schnitt besteht, wird zur Filtrationseinheit 9 geführt, wobei die anfängliche Tangentialgeschwindigkeit längs der Membran 7 etwa 4 m·s⁻¹ beträgt. Das Permeat (7,848 t/h) das aus 98,5% C₄-Schnitt und 1,5% desasphaltem entharztem Öl besteht, wird über die Leitung 8 abgezogen und seine Temperatur ist auf 146°C und sein Druck auf 44 bar abgefallen. Der Temperaturabfall macht nur 5,5°C aus, der Selektivitätsfaktor S beträgt

$$S = \frac{6,27/93,73}{1,5/98,50} = 4,39$$

und die mittlere spezifische Permeatausbeute (ausgedrückt bei Umgebungstemperatur unter 3 bar) liegt bei etwa 12,2 m³/d/m². Das Retentat wird durch Leitung 10 zum Sparator 5 recycliert. Die schwere flüssige Phase (2,496 t/h), die aus 60% desasphaltem Öl und 40% C₄-Schnitt besteht, wird auf 178°C im Austauscher 12 und anschließend auf 195°C im Ofen 13 wiedererhitzt, wobei dann der Druck auf 44 bar aufgrund der Chargenabnahme abgefallen ist. Das Gemisch ergießt sich in den Separator 14. Die schwere Phase gibt ihre Wärme im Austauscher 12 ab, von wo sie bei 166°C abgezogen wird, um in der Einheit 16 behandelt zu werden, von wo 1,5 t/h desasphaltes Öl bei (18) und 0,204 t/h C₄-Schnitt über Leitung (17) abgehen. Die leichte Phase (0,792 t/h) des C₄-Schnittes wird über Leitung 19 mit Leitung 8 vereinigt und gelangt sodann zur Pumpe 20. Die Temperaturen und der Druck betragen 44 bar bzw. 150,5°C stromaufwärts; nach adiabater Kompression sind die Bedingungen stromabwärts 161°C und 59 bar. Dieser Strom kühlt sich auf 144°C im Austauscher 3 ab und wird sodann zur Vorratseinheit 22 geleitet, bevor er zur Leitung 29 recycliert wird.

Beispiel 5 (vergleiche Fig. 1)

In der Zone 1 werden unter einem Druck von 68 bar und bei einer mittleren Temperatur von 85°C 3 t/h Vakuumrückstand (A) mit 15,115 t/h eines Gemisches aus 0,83% recycliertem Öl und 99,17% C₃-Schnitt (D) behandelt. 3,3 t/h schwere Phase werden in der Zone 25 behandelt, von wo 1,95 t/h Asphalt (26) und 1,35 t/h Lösungsmittel (27) abgezogen werden. 14,814 t/h leichte Phase (7,94% desasphaltes Öl und 92,06% C₃-Schnitt) werden auf 101°C im Austauscher 3 und anschließend auf 110°C im Ofen 4 wiedererhitzt. Mit dem Strom werden sodann 17,226 t/h recycliertes Retentat (7,97% desasphaltes entharztes Öl und 92,03% C₃-Schnitt) vereinigt. Das Ganze ergießt und läutert sich unter einem Druck von 63 bar im Separator 5. Die 29,94 t/h ausmachende leichte Phase (5,01% Öl, 94,99% C₃-Schnitt) wird zur Filtrationseinheit 9 geleitet; die anfängliche Tangentialgeschwindigkeit längs der Membran 7 beträgt 4 m·s⁻¹. Das Permeat (12,714 t/h: 1% Öl und 99% C₃-Schnitt) fällt mit 105°C und 55 bar an und wird sodann über Leitung 8 abgezogen. Der Temperaturabfall beträgt nur 5°C und während die Selectivität

$$S = \frac{5,01/94,99}{1/99} = 5,22$$

etwas höher ist als mit den anderen Lösungsmitteln ist demgegenüber die mittlere spezifische Permeatausbeute (ausgedrückt bei Umgebungstemperatur unter 10 bar) etwas geringer als mit den beiden anderen Lösungsmit-

tein: $9,1 \text{ m}^3/\text{d}/\text{m}^2$.

Das Retentat wird über Leitung 10 zum Separator 5 recycelt.

— Die schwere flüssige Phase ($2,1 \text{ t/h}$: 50% Öl und 50% C_3 -Schnitt) wird auf 124°C im Austauscher 12 und anschließend auf 145°C im Ofen 13 wiedererhitzt. Es wird unter 55 bar in den Separator 14 dekantieren gelassen. Die schwere Phase ($1,236 \text{ t/h}$) gibt ihre Wärme im Austauscher 12 ab, von wo sie mit 125°C austritt und in der Einheit 16 in $1,05 \text{ t/h}$ desasphaltiertes Öl (18) und $0,186 \text{ t/h}$ C_3 -Schnitt (17) getrennt wird. Die Dampfphase ($0,864 \text{ t/h}$ C_3 -Schnitt) vereinigt sich mit Leitung 8 und gelangt zu der Pumpe 20: die Bedingungen stromaufwärts sind 55 bar und 108°C . Nach adiabatem Pumpen wird dieser Strom auf 117°C und 70 bar gebracht. Dieser Strom wird auf 99°C im Austauscher 3 abgekühlt, die Leitung 21 bringt ihn zur Sammeleinheit 22, von wo er zur Leitung 29 recycelt wird.

Beispiel 6 (vergleiche Fig. 2)

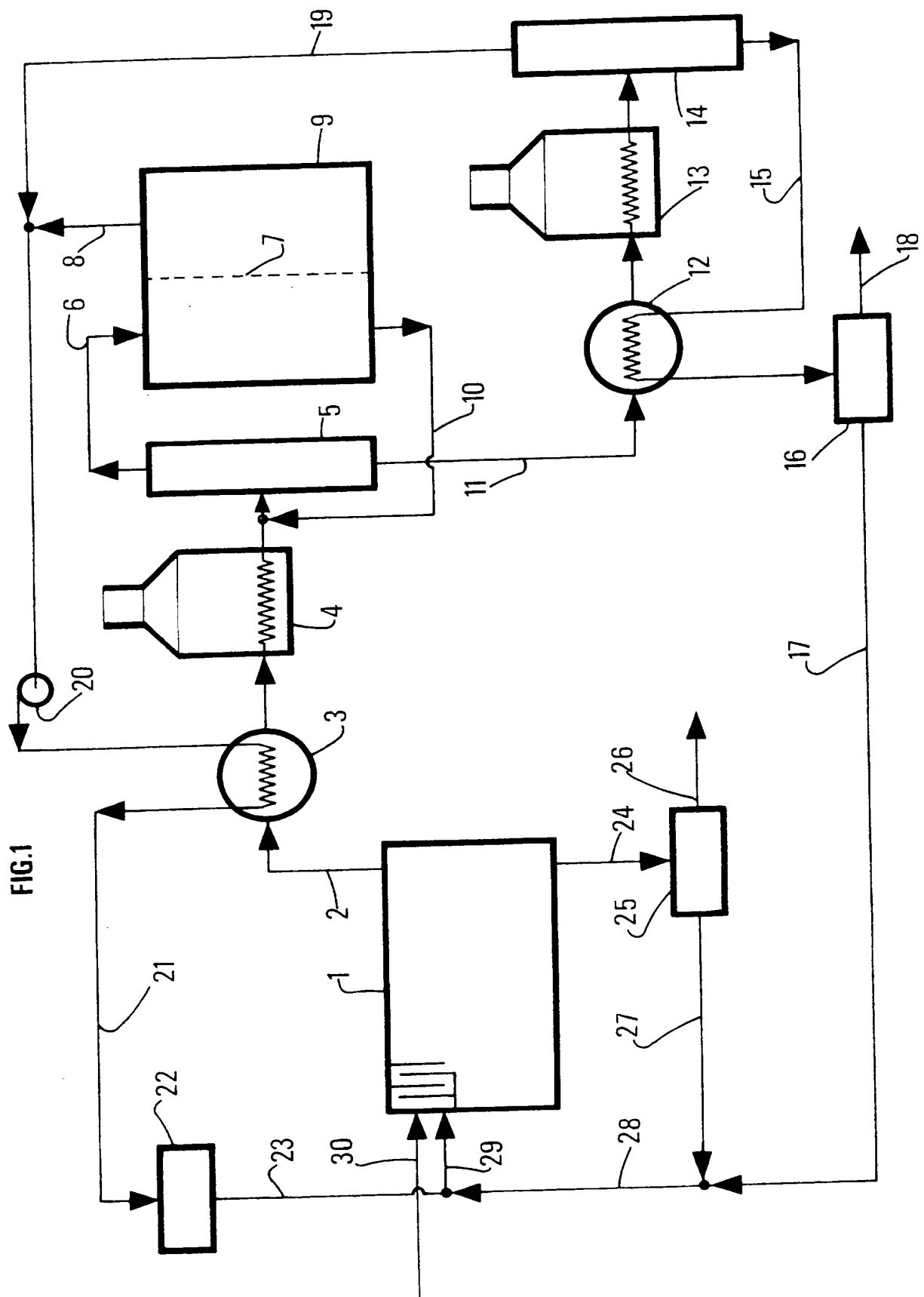
Durch die Leitung 30 werden 3 t/h Vakuumdestillationsrückstand (A) und durch die Leitung (29) werden $8,862 \text{ t/h}$ eines Gemisches aus 96,34 Gew.-% C_5 -Schnitt (B) und 3,66 Gew.-% recyceltem desasphaltiertem Öl in eine Mischzone gefolgt von einer Läuterungszone 1, insgesamt als Desasphaltierzone bezeichnet, eingespeist; der Druck beträgt dabei 50 bar und die mittlere Temperatur 178°C . Unter diesen Bedingungen läutert das Gemisch in zwei Phasen. Durch die Leitung 24 werden $1,32 \text{ t/h}$ eines Gemisches, das zu 61,36 Gew.-% aus Asphalt und zu 38,64% aus Lösungsmittel besteht, abgezogen, das bei niedrigem Druck verdampft (flash-verdampft) und anschließend durch Wasserdampf abgestreift (gestrippt) wird in der Zone 25, von wo $0,81 \text{ t/h}$ Asphalt (26) und $0,51 \text{ t/h}$ Lösungsmittel (27), das über die Leitungen 28 und 29 zurückgeführt wird, abgehen. Durch die Leitung 2 werden $10,362 \text{ t/h}$ leichte Phase, bestehend aus 24,20 Gew.-% desasphaltiertem Öl und 75,80 Gew.-% C_5 -Schnitt, abgezogen. Dieses Gemisch wird auf $201,5^\circ\text{C}$ im Austauscher 3 wiedererhitzt; zu diesem Zeitpunkt ist der Druck aufgrund der Chargenabnahme auf 45 bar gefallen. Im Separator 5, wo überkritische Bedingungen herrschen, wird in zwei flüssige Phasen läutern gelassen.

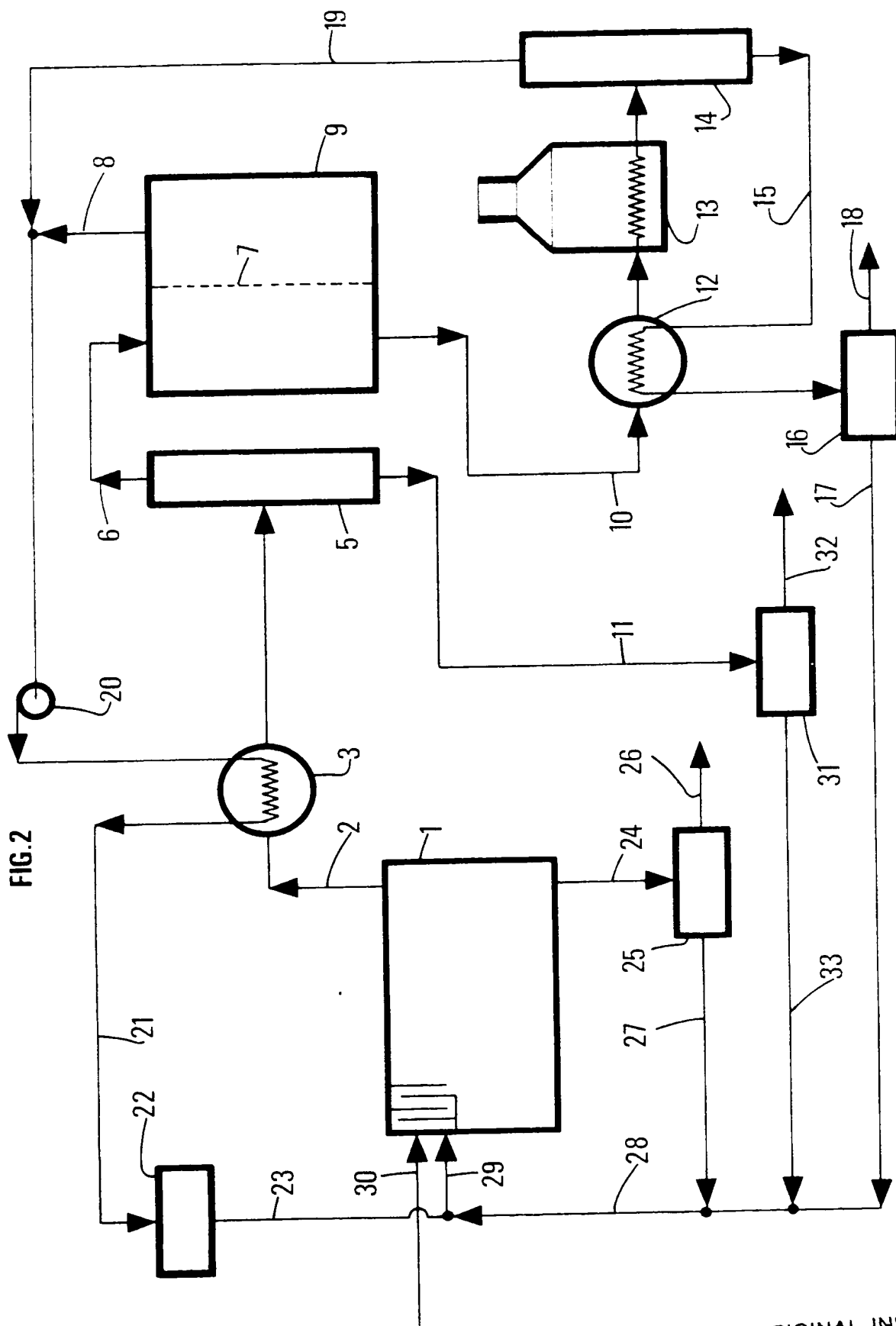
Die schwere flüssige Phase ($0,546 \text{ t/h}$), die aus 54,95% Harzen und 45,05% Lösungsmittel besteht, wird über die Leitung 11 zur Zone 31 geführt, wo sie bei niedrigem Druck einer Verdampfung (Flash-Verdampfung) und einer Dampfabbstreifung (Strippen) unterworfen wird. Durch die Leitung 33 werden $0,246 \text{ t/h}$ Lösungsmittel gewonnen und $0,3 \text{ t/h}$ Harze werden über Leitung 32 abgezogen.

Die leichte flüssige Phase ($0,816 \text{ t/h}$), die aus 22,49% desasphaltiertem und entharztem Öl besteht, wird über die Leitung 6 zur Filtrationseinheit 9 geleitet. Diese Phase fließt mit einer anfänglichen Tangentialgeschwindigkeit von $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ längs der Membran 7. Das überkritische Permeat, das $4,908 \text{ t/h}$ eines Gemisches aus 6,3 Gew.-% desasphaltiertem und entharztem Öl und 93,7 Gew.-% C_5 -Schnitt ausmacht, kühlt sich auf $197,5^\circ\text{C}$ ab und sein Druck fällt auf 37 bar. Der Temperaturabfall beträgt nur 4°C , was den Vorteil der überkritischen Pervaporation zeigt. Der Selektivitätsfaktor beträgt

$$S = \frac{22,49/77,51}{6,3/93,7} = 4,32.$$

Die mittlere spezifische Permeatausbeute von $12,4 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ (ausgedrückt bei Umgebungstemperatur und -druck) bezieht sich auf eine Gesamtmembranoberfläche von $23,75 \text{ m}^2$. Das über die Leitung 10 abgezogene Retentat (ebenfalls $4,908 \text{ t/h}$) das aus 38,7% desasphaltiertem und entharztem Öl und 61,3% Lösungsmittel besteht, wird zum Austauscher 12 geführt, wo es sich auf 216°C wiedererhitzt, und dann zum Ofen 13, wo es auf 250°C gebracht wird, und zu diesem Zeitpunkt ist der Druck aufgrund der Chargenabnahme auf 37 bar abgefallen. Das sodann zweiphasig vorliegende Gemisch dekantiert und läutert sich im überkritischen Separator 14. Durch die Leitung 15 werden $2,124 \text{ t/h}$ schwere Phase, bestehend aus 88,98% desasphaltiertem Öl und 11,02% Lösungsmittel, abgezogen. Diese Phase kühlt sich auf 216°C ab unter Abgabe seiner Wärme an den Strom der Leitung 10 im Austauscher 12, und sie tritt sodann in die Zone 16 ein, wo sie bei niedrigem Druck verdampft (flash-verdampft) und anschließend mit Dampf abgestreift (gestrippt) wird. Durch die Leitung 18 werden $1,89 \text{ t/h}$ desasphaltiertes Öl abgezogen und durch Leitung 17 werden $0,234 \text{ t/h}$ Lösungsmittel zu den Leitungen 28 und 29 zurückgeführt. Durch die Leitung 19 werden $2,784 \text{ t/h}$ leichte Phase (Dampf), bestehend aus 99,6% Lösungsmittel und 0,4% desasphaltiertem Öl, abgezogen. Die Ströme der Leitungen 8 und 19 gelangen zur Pumpe 20. Stromabwärts dieser Pumpe beträgt der Druck 37 bar und die Temperatur $216,5^\circ\text{C}$; nach adiabater Kompression hat der Strom 226°C und 50 bar und er gelangt sodann zum Austauscher 3, von wo er mit 192°C nach Abgabe seiner Wärme an das Gemisch der Leitung 2 über Leitung 21 zur Sammeleinheit 22 geführt wird, von wo ihn die Leitung 23 zur Lösungsmittelspeisung 29 bringt.





ORIGINAL INSPECTED